

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-105146

(43)Date of publication of application : 17.04.1990

(51)Int.Cl.

G03C 7/392

G03C 1/42

G03C 7/20

(21)Application number : 63-259121

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 14.10.1988

(72)Inventor : OTA HIDEO

IRIE KOJI

KIDA SHUJI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sharpness and graininess by providing photosensitive silver halide emulsion layers adjacently to a black colloid silver-contg. layer and incorporating a specific compd. into at least one layer of the photograph constituting layers.

CONSTITUTION: Any of the photosensitive silver halide emulsion layers is provided adjacently to the black colloid silver-contg. layer of the silver halide photographic sensitive material having the photograph constituting layers including the red-photosensitive silver halide emulsion layer, the green-photosensitive silver halide emulsion layer and the blue-photosensitive silver halide emulsion layer as well as the black colloid silver-contg. layer on a base and the compd. which scavenges the oxide of a developing agent by reacting with the oxidation product of the developing agent or releases the precursor thereof is incorporated into at least one layer of the photograph constituting layers. The silver halide color photographic sensitive material having the excellent sharpness, graininess, etc., is obtd. in this way.

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 C

7/392

1/42

7/20

識別記号

庁内整理番号

6906-2H

7102-2H

6906-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)4月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-259121

⑰ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑱ 発 明 者 太 田 秀 夫 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 入 江 康 志 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発 明 者 木 田 修 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

明 細 書

1 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2 特許請求の範囲

1. 支持体上に赤感光性ハロゲン化銀乳剤層、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、青感光性ハロゲン化銀乳剤層及び黒色コロイド銀含有層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該黒色コロイド銀含有層に隣接して上記いずれかの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ該写真構成層の少なくとも1層が現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、詳しくはハロゲン化銀カラー感光材料の粒状性、鮮鋭性の改良に関するもので

ある。

(発明の背景)

近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の進歩は著しく、高感度化、高画質化された感光材料が次々と世に出され、高画質化技術によりスモールフォーマットのフィルム(例えば110フィルム、ディスクフィルム)でも、良好な写真が得られるようになってきた。更なる高画質化をめざし、米国特許第3,402,046号明細書には、光散乱の少ないハロゲン化銀乳剤粒子を特定した技術が記載され、米国特許第3,658,536号明細書には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料特有の感色性の異なるハロゲン化銀乳剤層を支持体上に層配置を変えること等により、主に光学的な有効利用法によって鮮鋭性を改良する技術が記載されている。一方米国特許第3,227,554号明細書には、D I Rカブラー、D I R化合物を用いた技術が記載され、米国特許第2,083,640号明細書には移動性の色素を生じようなカブラーを用いた技術が開示され、特開昭60-128443号公報には、平均沃化銀含有率の

高いハロゲン化銀を用いる技術が開示され、これらにより粒状性を良化することが提案されている。

このような新規技術の構築により、増々ハロゲン化銀カラー写真感光材料の高画質化は達成されるものと考えられるが、D I R化合物は、その特性上写真性能にとって減感作用、軟調化を伴い、使用方法としておのずから制限され、さらに化合物として合成経路が複雑であり、結果として製品コストに影響をおよぼし、好ましくない。更に支持体の写真構成層配置を変える方法は、各々のハロゲン化銀乳剤層の感色性が異なる塗布液を調液から塗設、乾燥する上で作業的に効率を低下させ、写真構成層が数的に多くなり、支持体上への塗設を複数からなる塗設乾燥する製造方法をとらざるを得なくなり、製品コスト的見地から満足のいくものではない。

一方、特開昭58-145941号には、黒色コロイド銀含有層と感光性ハロゲン化銀乳剤層間の非感光性層コロイド層を除いた例が記載されており、鮮鋭性は良化してはいるが、まだまだ満足のいくものではない。

主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって、達成された。

次に本発明の詳細について述べる。

以下余白



のではない。また、米国特許第 2,688,541号、同 3,206,310号、同 969,045号、同 1,554,573号に黒色コロイド銀含有層が感光性ハロゲン化銀乳剤層に隣接すると接触カブリを生じることが記載されており、黒色コロイド銀含有層と感光性ハロゲン化銀乳剤層(中間層)を設けることは、当業界では当然のことと考えられてきた。

(発明の目的)

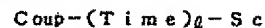
本発明は鮮鋭性、粒状性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することであり、更に安価なハロゲン化銀カラー感光材料を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明の目的は、支持体上に赤感光性ハロゲン化銀乳剤層、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、青感光性ハロゲン化銀乳剤層及び黒色コロイド銀含有層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該黒色コロイド銀含有層に隣接して上記いずれかの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ該写真構成層の少なくとも1層が現像

本発明における現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいは、その前駆体を放出し得る化合物(以下「DSR化合物」と称する)は、好ましくは一般式(DSR-I)によって表される。

一般式(DSR-I)

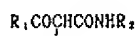


上記一般式(DSR-I)において、Coupは発色現像主薬酸化体との反応により(T i m e)₂-Scを放出し得るカブラー残基を表し、T i m eはT i m e - S cがCoupから放出された後、Scを放出することができるタイミング基を表し、ScはCoup又はT i m e - S cから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応又はカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表し、2は0又は1を表す。

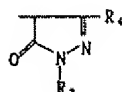
更に一般式(DSR-I)で表される化合物を具体的に説明すると、Coupで表されるカブラー残基は、一般にイエローカブラー残基、マゼンタカ

ブルー残基、シアンカブルー残基、又は實質的に画像形成発色色素を形成しないカプラー残基であり、好ましくは下記一般式〔I a〕ないし〔I h〕で表されるカプラー残基である。

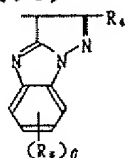
一般式〔I a〕



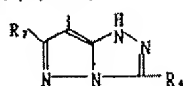
一般式〔I b〕



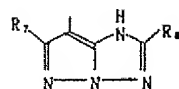
一般式〔I c〕



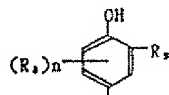
一般式〔I d〕



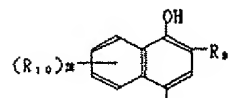
一般式〔I e〕



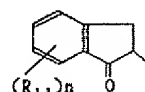
一般式〔I f〕



一般式〔I g〕



一般式〔I h〕



す。

上記一般式〔I g〕において、R₁₀は一般式〔I f〕と同義であり、R₁₀はアミノ基、炭酸アミド基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基を表す。

上記一般式〔I h〕においてR₁₁はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

また、上記一般式中、〔I c〕におけるqは0～3、〔I f〕及び〔I h〕におけるnは0～2、一般式〔I g〕におけるmは0又は1の整数を表し、q、nが2以上のとき、各R₃、R₄及びR₁₁は各々、同一でも異なってもよい。

上記各基は、置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アリール基等の他、いわゆるビス型カプラー、ポリマーカプ

上記一般式〔I a〕において、R₁はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表し、R₂はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式〔I b〕において、R₃はアルキル基、アリール基を表し、R₄は、アルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表す。

上記一般式〔I c〕において、R₄は一般式〔I b〕のR₄と同義であり、R₅はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

上記一般式〔I d〕及び〔I e〕において、R₇はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表し、R₈はアルキル基、アリール基を表す。

上記一般式〔I f〕において、R₉はアシルアミノ基、カルバモイル基、アリールウレイド基を表し、R₁₀はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表

ラを構成するカプラー部分を含むものが挙げられる。

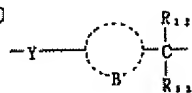
上記各一般式におけるR₁～R₁₀の呈する親油性は目的に応じて任意に選ぶことができ、通常の画像形成カプラーの場合、R₁～R₁₀の炭素原子数の総和は10～60が好ましく、更に好ましくは15～30である。又、発色現像により生成する色素を、感光材料中を適度に移動することができるようにする場合には、該R₁～R₁₀の炭素原子数の総和は15以下が好ましい。

又、實質的に画像形成発色色素を生成しないカプラーとは、発色色素を生成しないものの他に、発色色素が感光材料から処理液中に流出する、所謂、流出性色素形成カプラー、処理液中の成分と反応して漂白される、所謂、漂白性色素形成カプラーなど、現像処理後色像が残らないものを意味し、流出性色素形成カプラーの場合には、R₁～R₁₀の炭素原子数の総和は15以下が好ましく、更にR₁～R₁₀の置換基として少なくとも一つのカルボキシル基、アリールスルホンアミド基、アル

キルスルホンアミド基を有することが好ましい。

前記一般式〔DSR-I〕において、Timeで表されるタイミング基は、好ましくは下記一般式〔I i〕、〔I j〕又は〔I k〕で示される。

一般式〔I i〕

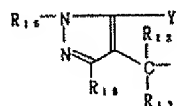


式中、Bはベンゼン環又はナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Yは-O-、

-S-又は-N- $\begin{array}{c} \text{R}_{14} \\ | \end{array}$ を表し、前記一般式〔DSR-I〕のCoup(カップリング成分)の活性点に結合する。R₁₂、R₁₃及びR₁₄は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

上記-C $\begin{array}{c} \text{R}_{12} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{R}_{13} \end{array}$ -基はYに対しオルト位又はパラ位に置換されており、他方は前記一般式〔DSR-I〕Scに結合している。

一般式〔I j〕



〔DSR-I〕のCoup(カップリング成分)の活性点に結合している。Eは電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基又はチオホスフィニル基等を有している求電子基を表す。この求電子基EはScのヘテロ原子と結合しており、DはNu及びEを立体的に関係づけていて、Coup(カップリング成分)からNuが放出された後、3員~7員環の形成を伴う反応により分子内求核置換を破り、かつそれによってScを放出することのできる結合基を表す。

又、Scで表される発色現像主薬酸化体のスカベンジャーは酸化還元型のもとのカップリング型のもとのがある。

一般式〔DSR-I〕において、Scが酸化還元反応によって発色現像主薬酸化体をスカベンジするものである時には、該Scは発色現像主薬酸化体を還元し得る基であり、例えばAngew. Chem., Int. Ed., 17 875~886 (1978)、The Theory of the Photographic Process第4版(Mac Millan 1977) 11章、特開昭59-5247号等に記載された還

式中、Y、R₁₂、R₁₃は各々、前記一般式

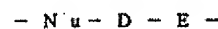
〔I i〕と同義であり、R₁₂は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基又は複素環残基を表し、R₁₃は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はシアノ基を表す。

又、上記一般式〔I i〕で表されるタイミング基は、前記一般式〔I i〕と同様に、Yが前記一般式〔DSR-I〕のCoup(カップリング成分)

の活性点に、又、-C $\begin{array}{c} \text{R}_{12} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{R}_{13} \end{array}$ -がScに結合している。

次に分子内求核置換反応によりScを放出するTime基としては下記一般式〔I k〕で示されるものがある。

一般式〔I k〕



式中、Nuは電子の豊富な酸素、硫黄又は窒素原子等を有している求核基を表し、前記一般式

元剤が好ましく、又現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、-OH基、-NHSO₂R基、-NHSO₂N $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \end{array}$ 基、-N $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \end{array}$ 基

(式中、R、R'は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールの各基を表す)を少なくとも2つ有するアリール基、複素環基が好ましく、中でもアリール基が好ましく、フェニル基が更に好ましい。

Scの親油性は、上記一般式〔I a〕~〔I h〕で表されたカプラーと同様に目的に応じて任意に選ばれるが、本発明の効果を最大限に発揮させるためには、Scの炭素数の総和は6~50、好ましくは6~30、更に好ましくは6~20である。

Scがカップリング反応により発色現像主薬酸化体をスカベンジするものである時には、該Scは種々のカプラー残基であることができるが、好ましくは実質的に画像形成発色色素を形成しないカプラー残基であり、前述の流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラー及び反応活性点に

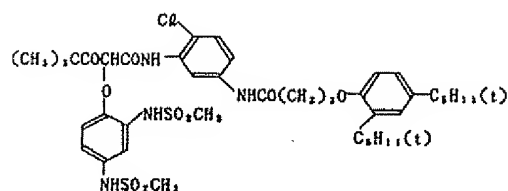
非離脱性の置換基を有し色素を形成しない Weiss カプラー等を利用することができる。

DSR化合物の具体的化合物としては、例えば英国特許1546837号、特開昭52-150631号、同57-111536号、同57-11537号、同57-138636号、同60-185950号、同60-203943号、同60-213944号、同60-214358号、同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号、同61-231553号、同61-233741号、同61-236550号、同61-236551号、同61-238057号、同61-240240号、同61-249052号、同62-81638号、同62-205346号、同62-287249号等に記載されたものがある。

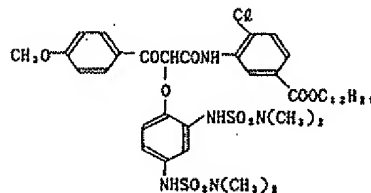
Scとして、酸化還元型スカベンジャーを好ましく用いることができ、この場合には発色現像主薬酸化体を還元することによって発色現像主薬を再利用することができる。

次に一般式〔DSR-I〕で表されるDSR化合物を例示するが、本発明は下記例示化合物に限定されたものではない。

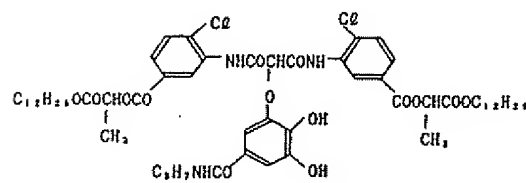
DSR-1



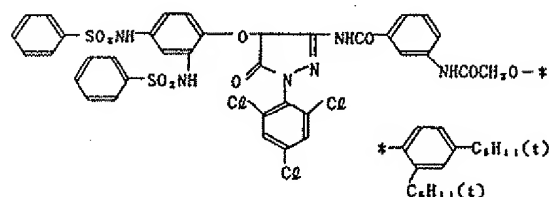
DSR-2



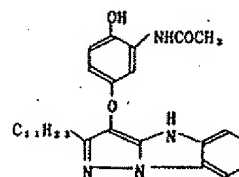
DSR-3



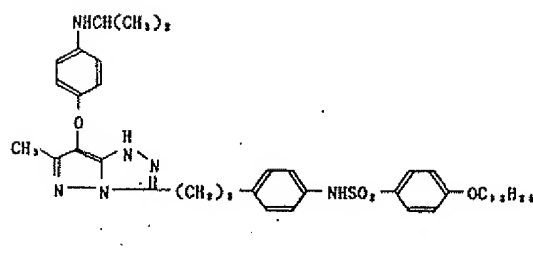
DSR-7



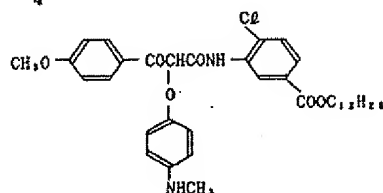
DSR-8



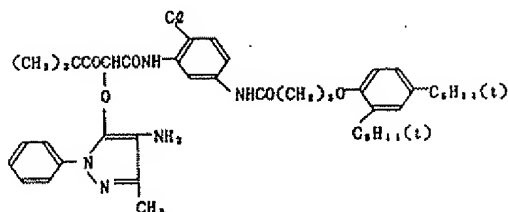
DSR-9



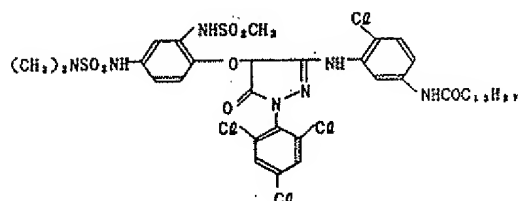
DSR-4



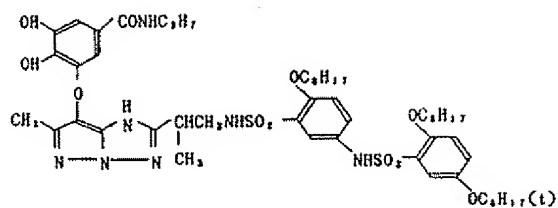
DSR-5



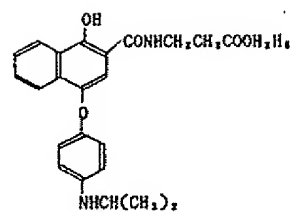
DSR-6



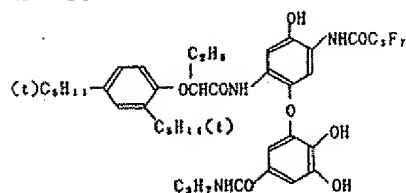
D S R - 10



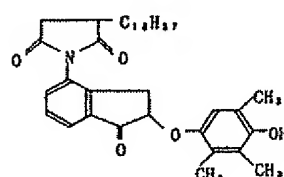
D S R - 13



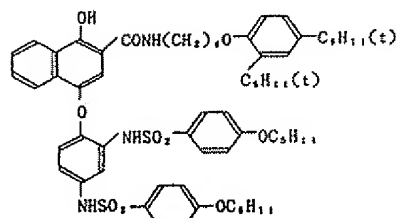
D S R - 11



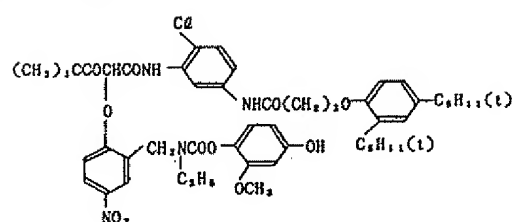
D S R - 14



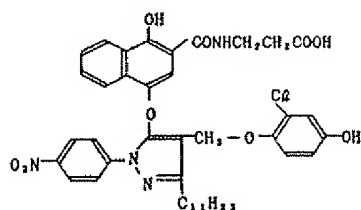
D S R - 12



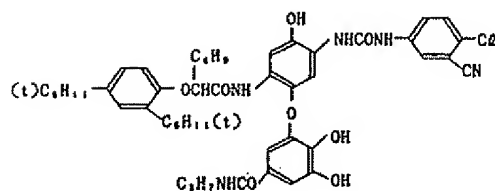
D S R - 15



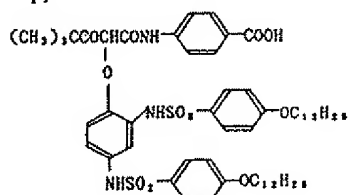
D S R - 16



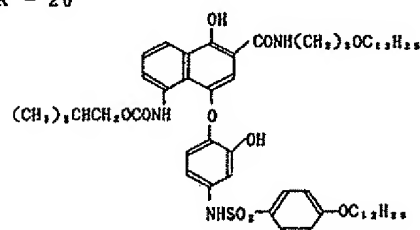
D S R - 19



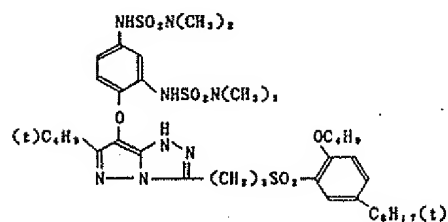
D S R - 17



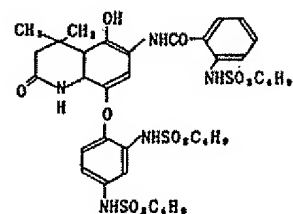
D S R - 20



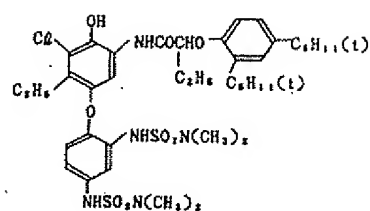
D S R - 18



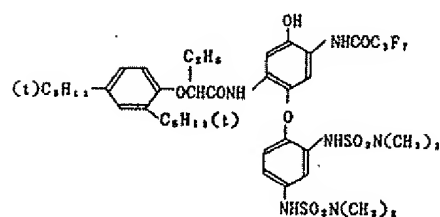
D S R - 21



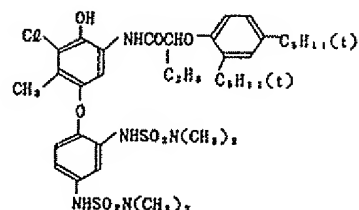
DSR-22



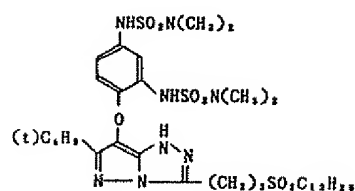
DSR-25



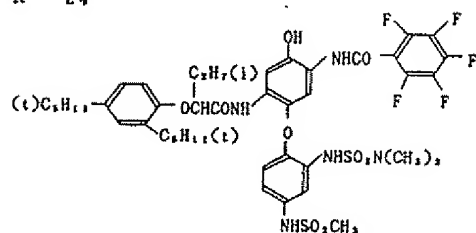
DSR-23



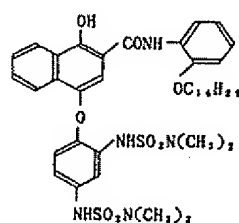
DSR-26



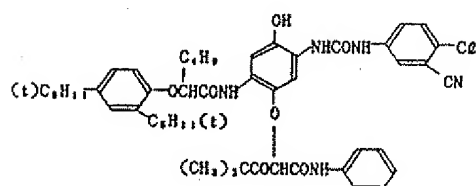
DSR-24



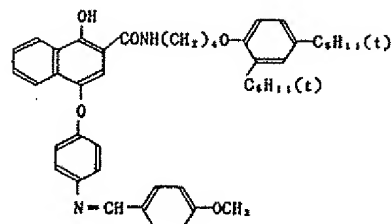
DSR-27



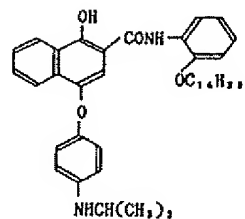
DSR-28



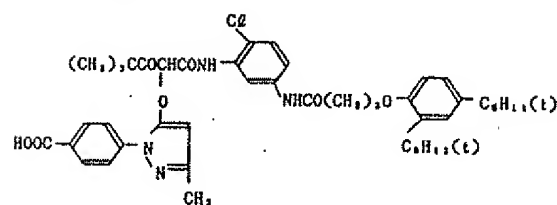
DSR-31



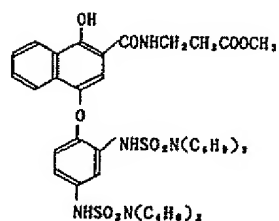
DSR-29



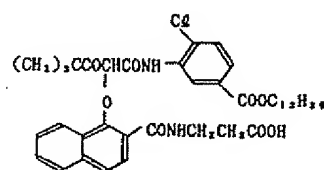
DSR-32



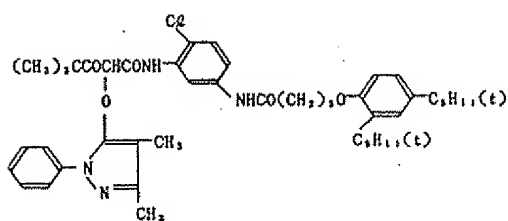
DSR-30



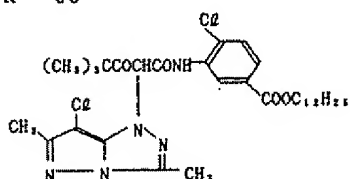
DSR-33



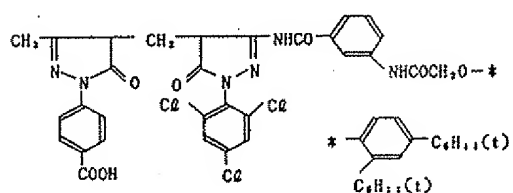
D S R - 34



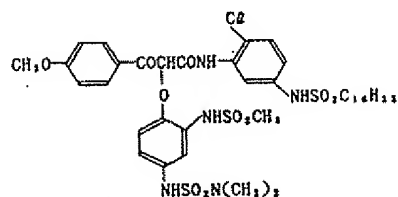
D S R - 35



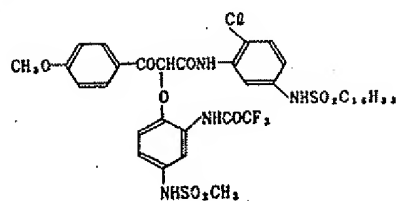
D S R - 36



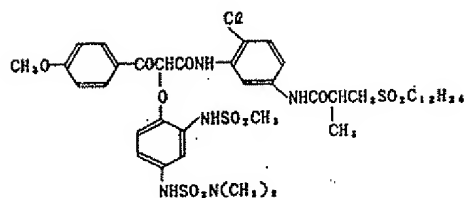
D S R - 39



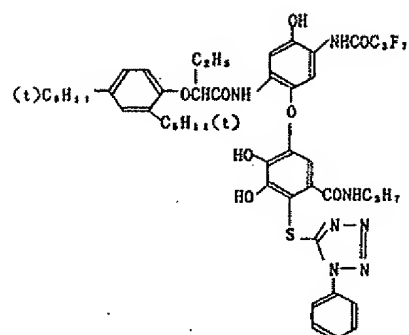
D S R - 40



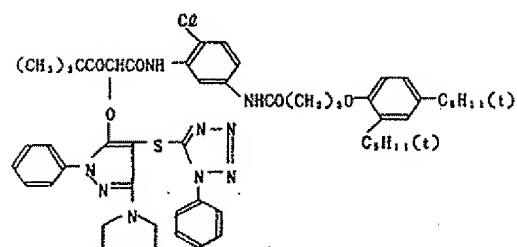
D S R - 41



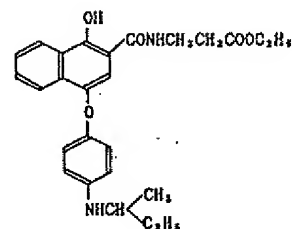
D S R - 37



D S R - 38



D S R - 42



以下余白



本発明に用いる黒色コロイド銀は、例えば米国特許第2,688,601号、ドイツ特許第1,096,193号に記載されている従来から知られた方法により容易に調製することができる。本発明に用いる黒色コロイド銀の粒子は、好ましくは直径 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の多分散体よりなっており、その光学的特性はコロイド銀の調製条件により変化するが、本発明で用いることのできるコロイド銀の分光透過濃度は、鮮鋭性の点で、 $550 \mu\text{m}$ における値を1.00としたときに $450 \mu\text{m}$ での相対値は0.60以上のものが好ましく、さらに $550 \mu\text{m}$ における分光透過濃度値を1.00としたときに $450 \mu\text{m}$ での相対値は0.70から1.00、 $650 \mu\text{m}$ での相対値は1.00以上が特に好ましい。これらの値を具体的な値で示すなら、 $550 \mu\text{m}$ での透過濃度は0.50～0.90、 $450 \mu\text{m}$ での値は0.35～0.90、 $650 \mu\text{m}$ での値は0.50以上が特に好ましい。

又黒色コロイド銀の銀塗布量は銀に換算して好ましくは $0.50 \sim 0.40 \text{ g/m}^2$ であり、特に好ましくは $0.10 \sim 0.30$ である。現像処理工程での脱銀性、

置する感光性ハロゲン化銀乳剤層の支持体側に隣接していることが好ましい。

本発明において、DSR化合物は、写真構成層の任意のいずれか少なくとも1層に含有される。好ましくは、黒色コロイド銀含有層に隣接する複数の実質的に同一感色性を有する感光性ハロゲン化銀乳剤層群の少なくとも1層以上及び／又は黒色コロイド銀含有層に添加することができ、かつ発色現像処理後にカップリング反応により形成する色素と同一色素形成のDSR化合物、及び／またはカップリング反応により消色、無呈色の色素形成をするDSR化合物を、黒色コロイド化銀含有層に隣接する感光性ハロゲン化銀乳剤層に添加することが好ましい。

本発明において、DSR化合物は、同一層に2種以上含ませることができる。また同じDSR化合物を異なる2つ以上の層に含ませてもよい。

これらのDSR化合物は、乳剤層に含有させる場合、一般に乳剤層中の銀1モル当たり $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは 1

ハレーション防止性能、更にはオートデートカメラ適性としてハロゲン化銀カラー写真感光材料の裏面より光学露光にて撮影日時を形成する際のデータの鮮明性の点からも、上述の範囲が好ましい。

本発明者等は、従来から知られているカブリ増加を防止する目的で塗設されていた非感光性層（中間層）を、黒色コロイド銀含有層と感光性ハロゲン化銀乳剤層の間から除いた構成で、DSR化合物を用いることにより黒色コロイド銀含有層に隣接する感光性ハロゲン化銀乳剤層の鮮鋭性及び粒状性が大きく改良されることを見出し、本発明に至ったものである。特に黒色コロイド化銀含有層が、自動プリンタによるプリント時の条件調整として、着色した色像形成カプラー（即ち、カラーカプラー）を含有するハロゲン化銀カラー感光材料では顕著な効果が得られる。更にかかる本発明の構成をとると、従来からの知見から予測された接触カブリがきわめてわずかであることを見出した。

黒色コロイド銀含有層は、支持体に最も近く位

$\times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルを用いる。

又、非感光性層に添加する場合は、隣接する感光性ハロゲン化銀乳剤層及び該乳剤層と感色性を同じくする乳剤層中の銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。

これらのDSR化合物を本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層中又は他の写真構成層層中に含有せしめるには、該DSR化合物がアルカリ可溶性である場合には、乳剤乃至は塗布液にアルカリ性溶液として添加してもよく、油性である場合には、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,801,170号、同第2,801,171号、同第2,272,191号及び同第2,304,940号各明細書に記載の方法に従って、DSR化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤等に添加するのが好ましい。

上記のDSR化合物は、特開昭57-138638号、同57-155537号、同57-171334号、同58-111941号、同61-53643号、同84646号、同61-86751号、

同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号等に記載された方法によって合成することが出来る。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常のハロゲン化銀乳剤の任意のものをを用いることができる。

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

本発明においては、ハロゲン化銀粒子の少なくとも一部に、減感剤を含有したものをを用いることができる。

広い露光ラチチュードを得るために、平均粒径の異なるハロゲン化銀粒子を混合使用することもできるが、粒径の小さい低感度ハロゲン化銀粒子のかわりに、減感剤を含有するハロゲン化銀粒子を用いれば、ハロゲン化銀粒子の感度を変えることなく、平均粒径差を小さくすることができ、更に平均粒径が等しく、かつ感度の異なるハロゲン化銀粒子の混合使用も可能となる。

ることが好ましい。

又、これら金属イオンのドーピング量は金属イオンの種類、ハロゲン可銀粒子の粒径、金属イオンのドーピング位置、目的とする感度等により種々異なるが、ハロゲン化銀1モルに対して 10^{-17} ~ 10^{-12} モルが好ましく、特に 10^{-15} ~ 10^{-14} モルが好ましい。

又、金属イオンがR hイオンの場合はハロゲン化銀1モルに対して 10^{-14} ~ 10^{-12} モルが好ましく、特に 10^{-11} ~ 10^{-14} モルが好ましい。

更に金属イオンの種類、ドーピング位置及びドーピング量を選ぶことにより、ハロゲン化銀粒子に対して、種々の異なる感度資質を与えることができる。

ドーピング量が 10^{-12} モル/A g Xモル以下では粒子の生長に大きな影響を与えることが少ないので、同一の粒子生長条件ひいては同バッチでの生長としても、粒径分布の小さいハロゲン化銀粒子を調製することができる。

ドーピング条件を異にしたハロゲン化銀粒子を

即ち、減感剤を含有するハロゲン化銀粒子を用いることにより、粒子全体の変動係数を小さくしても、広い露光ラチチュードを得ることができる。

同一環境に曝されるこれら変動係数の小さいハロゲン化銀粒子は、経時変化及び現像処理の変動に対する写真性能が安定化されるので、好ましい。さらに生産技術の面から見ると、感度の異なるハロゲン化銀粒子の混合系を同バッチで化学増感することも可能となる。

減感材としては、金属イオンの他、かぶり防止剤、安定剤、減感色素等、種々のものが使用できる。

その中でも、金属イオンドーピング技術が好ましい。

ドーピングに用いる金属イオンとしては、Cu, Cd, Zn, Pb, Fe, T l, Rh, Bi, Ir, Au, Os, Pd等の金属イオンが挙げられ、これらの金属イオンは例えばハロゲン錯塩等として用いることができ、又、2種以上併用して用いることもできる。またドーピング中のハロゲン化銀懸濁系のp Hは、5以下であ

実用に供する条件に整えた後、これらを所定量比で混合し同一バッチに調え化学増感をかけることも可能である。各ハロゲン化銀粒子はその資質に基づいて増感効果を受容し、感度差、混在比によって広いラチチュードを有する乳剤が得られる。

更に本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。即ち、本発明において赤感性、緑感性、青感性ハロゲン化銀乳剤層には、各々所望の発色を行うカプラーを任意に用いることができる。

更に色補正の効果を有しているカラードカプラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカッ

プリングによって現像促進剤、現像剤、ハロゲン可銀溶剤、色調剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含ませられてもよい。

感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、螢光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

本発明は、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム等に特に有用である。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等任意のものを用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1 g当りのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀及びコロイド銀は、銀に換算して示した。

実施例1

トリアセチルセルロールフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料-101を作製した。

試料-101 (比較)

第1層：ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀	0.20
UV吸収剤 (UV-1)	0.20
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.20

第4層：高感度赤感性乳剤層 (RH)

沃臭化銀乳剤 (Em-3-①)	0.8
増感色素 (SD-1) 3.5×10^{-4}	
(モル/銀1モル)	
増感色素 (SD-2) 3.5×10^{-4}	
(モル/銀1モル)	
増感色素 (SD-3) 0.2×10^{-4}	
(モル/銀1モル)	
シアンカブラー (C-2)	0.16
シアンカブラー (C-3)	0.02
カラードシアンカブラー (CC-1)	
	0.03
D1R化合物 (D-2)	0.007
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.2
ゼラチン	1.3

第5層：中間層 (IL-2)

ゼラチン	0.7
------	-----

第6層：低感度緑感性乳剤層 (GL)

沃臭化銀乳剤 (Em-1-①)	0.6
増感色素 (SD-4) 8.0×10^{-4}	

ゼラチン	1.5
第2層：中間層 (IL-1)	
UV吸収剤 (UV-1)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.01
ゼラチン	1.5
第3層：低感度赤感性乳剤層 (RL)	
沃臭化銀乳剤 (Em-1-①)	0.6
沃臭化銀乳剤 (Em-2-①)	0.2
増感色素 (SD-1) 4.0×10^{-4}	
(モル/銀1モル)	
増感色素 (SD-2) 4.0×10^{-4}	
(モル/銀1モル)	
増感色素 (SD-3) 0.8×10^{-4}	
(モル/銀1モル)	
シアンカブラー (C-1)	0.65
カラードシアンカブラー (CC-1)	
	0.06
D1R化合物 (D-1)	0.004
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.6
ゼラチン	1.5

(モル/銀1モル)		カラードマゼンタカプラー (CM-2)	
増感色素 (SD-5)	1.6×10^{-4}		0.04
(モル/銀1モル)		DIR化合物 (D-3)	
マゼンタカプラー (M-1)	0.1		0.006
マゼンタカプラー (M-2)	0.2	高沸点溶媒 (Oil-2)	0.5
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.1	ゼラチン	1.0
DIR化合物 (D-3)	0.02	第8層: イエローフィルター層 (YC)	
DIR化合物 (D-4)	0.004	黄色コロイド銀	0.1
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.3	色汚染防止剤 (SC-1)	0.1
ゼラチン	1.0	高沸点溶媒 (Oil-3)	0.1
第7層: 高感度緑感性乳剤層 (GH)		ゼラチン	0.8
沃臭化銀乳剤 (Em-3-①)	0.7	第9層: 低感度青感性乳剤層 (BL)	
増感色素 (SD-6)	2.7×10^{-4}	沃臭化銀乳剤 (Em-1-①)	0.25
(モル/銀1モル)		沃臭化銀乳剤 (Em-2-①)	0.10
増感色素 (SD-7)	4.5×10^{-4}	増感色素 (SD-10)	1.1×10^{-3}
(モル/銀1モル)		(モル/銀1モル)	
増感色素 (SD-8)	1.0×10^{-4}	イエローカプラー (Y-1)	0.5
(モル/銀1モル)		イエローカプラー (Y-2)	0.1
マゼンタカプラー (M-2)	0.09	DIR化合物 (D-2)	0.01
		高沸点溶媒 (Oil-3)	0.3
		ゼラチン	1.0
第10層: 高感度青感性乳剤層 (BH)		ホルマリンスカベンジャー (HS-2)	
沃臭化銀乳剤 (Em-3-①)	0.3		0.2
沃臭化銀乳剤 (Em-1-①)	0.1	ゼラチン	1.0
増感色素 (SD-9)	1×10^{-4}	第12層: 第2保護層 (PRO-2)	
(モル/銀1モル)		界面活性剤 (SU-1)	0.005
増感色素 (SD-10)	3×10^{-3}	アルカリ可溶性マット剤	
(モル/銀1モル)		(平均粒径 $2 \mu m$)	0.05
イエローカプラー (Y-1)	0.30	ポリメチルメタクリレート	
イエローカプラー (Y-2)	0.05	(平均粒径 $3 \mu m$)	0.05
高沸点溶媒 (Oil-3)	0.07	滑り剤 (WAX-1)	0.04
ゼラチン	1.1	ゼラチン	0.5
第11層: 第1保護層 (PRO-1)		尚各層には上記組成物の他に塗布助剤 Su-2、	
微粒子沃臭化銀乳剤		分散助剤 Su-3, Su-4、硬膜剤 H-1, H	
(平均粒径 $0.08 \mu m$ Ag 12モル%)	0.2	-2、安定剤 ST-1、かぶり防止剤 AF-1、	
UV吸収剤 (UV-1)	0.10	AF-2を添加した。	
UV吸収剤 (UV-2)	0.05	用いた乳剤は、下記のとおりである。	
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.1	Em-1-①	
高沸点溶媒 (Oil-4)	0.1	平均粒径 $0.46 \mu m$,	
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.5	平均沃化銀含有率 7.0モル%,	
		単分散性 (分布の広さ 18%) の表面	

低沃化銀 (2 モル%) 含有型乳剤

Em - 2 - ①

平均粒径 $0.30 \mu\text{m}$,

平均沃化銀含有率 2.0 モル%,

単分散性 (分布の広さ 18%) の表面

臭化銀乳剤

Em - 3 - ①

平均粒径 $0.81 \mu\text{m}$,

平均沃化銀含有率 7.0 モル%,

単分散性 (分布の広さ 16%) の表面

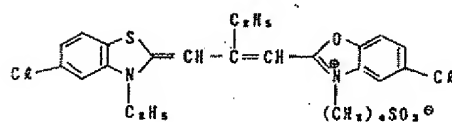
低沃化銀 (1.0 モル%) 含有型乳剤

また、上記試料に用いた化合物は、下記のとおりである。

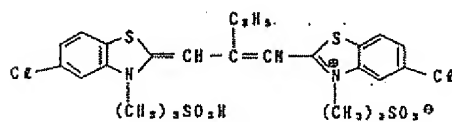
以下余白



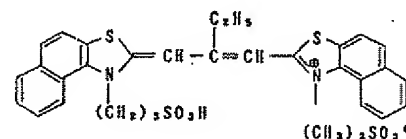
SD - 1



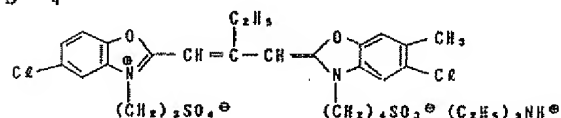
SD - 2



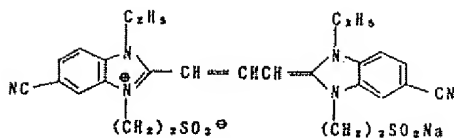
SD - 3



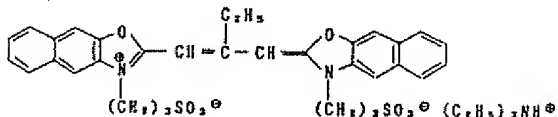
SD - 4



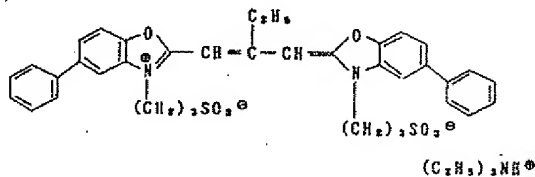
SD - 5



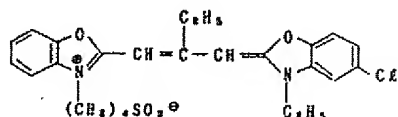
SD - 6



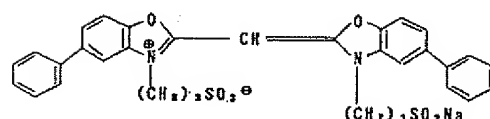
SD - 7



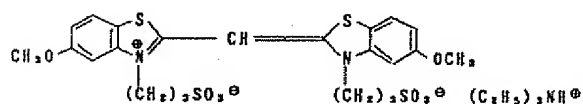
SD - 8



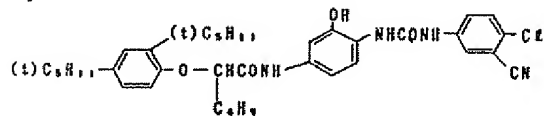
SD - 9



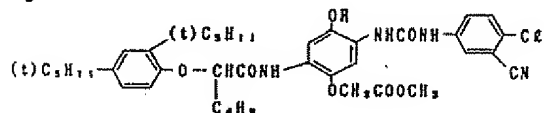
SD - 10



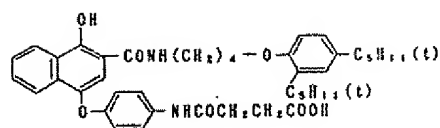
C - 1



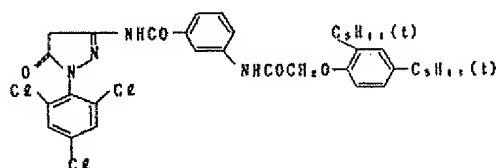
C - 2



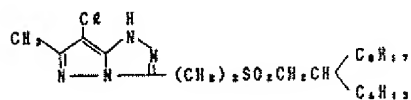
C-3



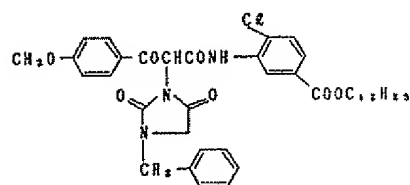
M-1



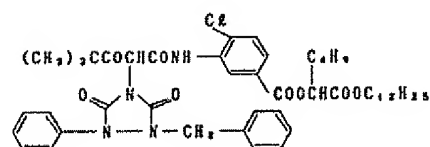
M-2



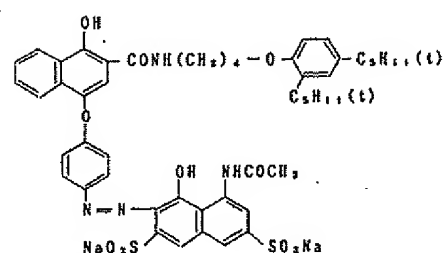
Y-1



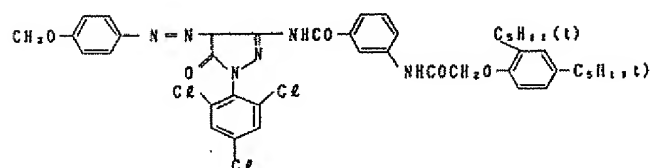
Y-2



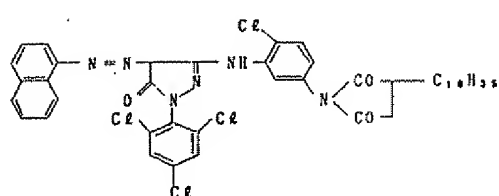
CC-1



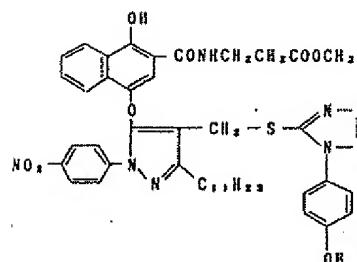
CM-1



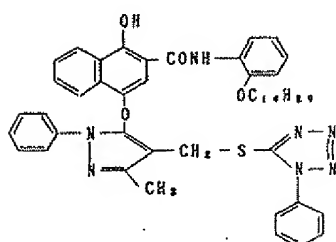
CM-2



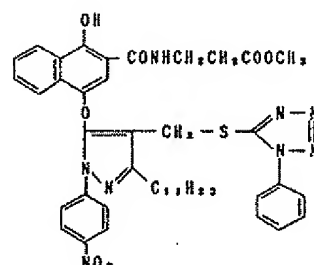
D-3



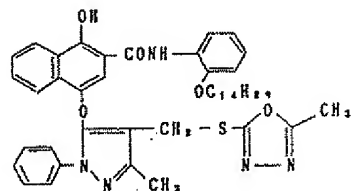
D-1



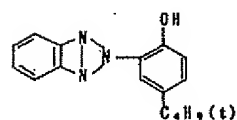
D-4



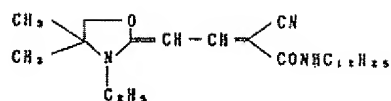
D-2



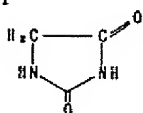
UV-1



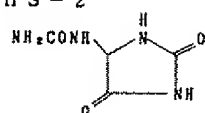
UV-2



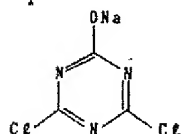
HS-1



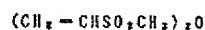
HS-2



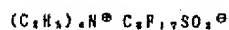
H-1



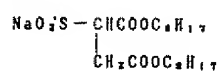
H-2



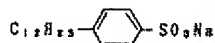
Su-1



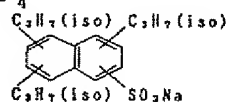
Su-2



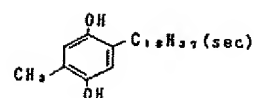
Su-3



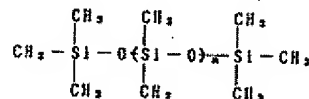
Su-4



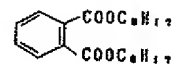
SC-1



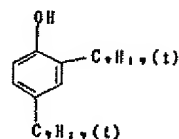
WAX-1



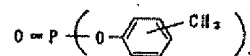
Oil-1



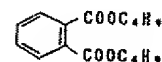
Oil-2



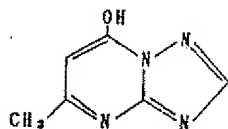
Oil-3



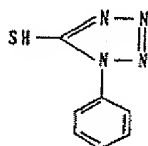
Oil-4



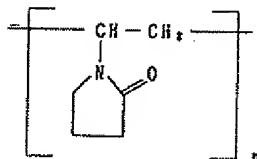
ST-1



AF-1



AF-2



後記試料に用いるDSR化合物は、各々の写真構成層に添加するに際しては、該化合物と同重量の高沸点有機溶媒（トリクレジルホスフェート）及び酢酸エチルに溶解し、界面活性剤と共にコロイドミルにて乳化分散したものを使用した。

第1層の黒色コロイド銀は米国特許第2,688,601号の実施例4に従って製造したものをを用いた。

また、以下のように写真要素試料102～109を作製した。

試料102～109

試料101の第2層を除いた試料105、及び、試料101、105の第1層に第1表に示すDSR化合物（g/m²）を添加した試料102～104、106～109を作製した。

このようにして作製した各試料を、白色光を用いてウェッジ露光（矩形波チャート露光）したのち、下記の現像処理を行った。

処理工程（38℃）

発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

< 発色現像液 >

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン・硫酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシアミン・1/2硫酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩 (1水塩)	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g
水を加えて1ℓとする。	

< 漂白液 >

エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)	
アンモニウム塩	100 g
エチレンジアミン四酢酸2	
アンモニウム塩	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g
氷酢酸	10mℓ
水を加えて1ℓとし、アンモニウム水を用いて	

pH = 6.0に調整する。

< 定着液 >

チオ硫酸アンモニウム	175.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5 g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3 g
水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH = 6.0に調整する。	

< 安定液 >

ホルマリン(37%水溶液)	1.5mℓ
コニダックス(コニカ株式会社製)	7.5mℓ
水を加えて1ℓとする。	

得られた処理済試料について、カブリと、下記要領でMTF及びRMS値を測定した。

即ち、鮮鋭度については、矩形チャート露光した試料をサクラマイクロデンシトメーターモデルPDM-5タイプAR(コニカ(株)製)でスリット幅が縦300 μ m、横2 μ mの幅のスリットで濃度測定を行い、入力に対する解像度を百分率値で求め、MTF(Modulation Transfer Function)値を求めた。空間周波数が30本/mmでのMT

Fの相対値(試料№101を100とした)で示した。

RMS値は、最小濃度+0.7の濃度を開口走査面積250 μ m²のマイクロデンシトメーターで走査した時に生じる濃度値の変動の標準偏差の1000倍値を求め、試料№101を100としたRMSの相対値で示した。

カブリは、各試料ごとの前述の処理工程を施した場合と、発色現像を除く前述の処理工程を施した場合の最小濃度の差を、比較試料101の最小濃度差を0とした相対値で示した。

結果を第1表に示した。

以下余白

表 1

試 料	赤 外 光 学 性 質 の 特 性			第 2 層 の 有 無	第 1 層		試 料
	カブリ	MTF	RMS		DSR化合物	濃度差	
101 (比較例)	0	100	100	有	—	—	101 (比較例)
102 (比較例)	0	101	100	有	DSR-27	0.02	102 (比較例)
103 (比較例)	0	101	98	有	DSR-27	0.04	103 (比較例)
104 (比較例)	0	100	99	有	DSR-14	0.04	104 (比較例)
105 (比較例)	+0.04	105	102	無	—	—	105 (比較例)
106 (本発明)	+0.02	108	98	無	DSR-27	0.02	106 (本発明)
107 (本発明)	+0.01	110	90	無	DSR-27	0.04	107 (本発明)
108 (本発明)	0	109	91	無	DSR-14	0.04	108 (本発明)
109 (本発明)	+0.01	109	92	無	DSR-30	0.02	109 (本発明)

第1表より明らかなように、本発明の試料106～109は、赤感光製層のカブリMTF、RMS特性が、比較試料101～105に比べ改良されていることがわかる。比較試料105は比較試料101から第2層を除くことにより、カブリ、RMSの劣化が認められるものの、本発明に係る試料106～109では、第2層を除いても、第1層にDRS化合物を含むことにより、カブリを抑え、かつ、MTF、RMSの改良効果が認められる。

実施例-2

次のように試料110～118を作製した。

(試料110～118)

試料101の第1層にカラーカブラーCC-1、CM-1を第2表に示す量添加し、試料102～109と同様に、試料110～118を作製した。前記と同様の処理及び測定を行い、得られた結果を第2表に示した。

第2表

試料	第1層			第2層の有無	赤感光製層の特性		
	カラーカブラー	添加量	DRS化合物		カブリ	MTF	RMS
101 (比較例)	—	—	—	有	0	100	100
110 (比較例)	—	—	DSR-19	有	0	101	98
111 (比較例)	CC-1	0.02	—	有	0	101	100
112 (比較例)	CC-1	0.04	—	有	0	103	100
113 (比較例)	CC-1 CM-1	0.02 0.02	—	有	0	102	99
114 (本発明)	CC-1	0.04	DSR-19	有	0	103	98
115 (本発明)	—	—	DSR-19	無	+0.01	107	90
116 (本発明)	CC-1	0.02	DSR-19	無	0	112	90
117 (本発明)	CC-1	0.04	DSR-19	無	+0.01	118	89
118 (本発明)	CC-1 CM-1	0.02 0.02	DSR-19	無	+0.01	116	89

第2表より、本発明の試料115～118は、比較試料101及び110～114に比べ、MTFが改良されており、特に第1層にカラーカブラーを含むことによりMTFの改良効果が著しいことがわかる。

実施例-3

次のように試料119～129を作製した。

(試料119～129)

試料101の、第3、4層のメインカブラーであるC-1、C-2、C-3の1部を、DRS化合物/メインカブラーモル比で第3表に示すDRS化合物種とその量に変更し、更に第2層を除いた試料119～129を作製した。前記と同様の処理及び測定を行い、得られた結果を第3表に示した。

以下余白



第 3 表

試 料	第 1 層				第2層 の有無	第3, 4層		赤感光性層の特性		
	カラー カプラー	添加量	DSR化合物	添加量		DSR化合物	添加比(W/D)	カブリ	MTF	RMS
101(比較例)	—	—	—	—	有	—	—	0	100	100
119(比較例)	CC-1	0.04	DSR-30	0.04	有	—	—	0	102	99
120(比較例)	—	—	—	—	有	DSR-27	10	0	101	90
121(比較例)	—	—	—	—	有	DSR-27	20	0	102	85
122(比較例)	CC-1	0.04	—	—	有	DSR-27	20	0	103	86
123(比較例)	CC-1	0.04	DSR-30	0.04	有	DSR-27	20	0	102	85
124(本発明)	CC-1	0.04	DSR-30	0.04	無	—	—	+0.01	118	89
125(本発明)	—	—	—	—	無	DSR-27	10	+0.01	114	82
126(本発明)	—	—	—	—	無	DSR-27	20	0	116	78
127(本発明)	CC-1	0.04	—	—	無	DSR-27	20	+0.01	123	75
128(本発明)	CC-1	0.04	DSR-30	0.04	無	DSR-27	20	0	120	78
129(本発明)	CC-1 CM-1	0.02 0.02	—	—	無	DSR-14	20	0	121	77

第3表より明らかなように、本発明の試料124～129は、比較試料101及び119～123に比べ、赤感光性層のカブリ、MTF、RMS特性が著しく改良されていることがわかる。

特に、本発明の試料124～129は、第2層を有する比較試料ではDSR化合物を第1層及び／または第3, 4層に添加量を変えて添加しても、更に第1層にカラーカプラーを使用しても、赤感光性層の各々の特性変化がわずかな改良効果しか認められないのに対し、第2層を除くことにより、それぞれの添加剤がより顕著な改良効果を表わしていることがわかる。

〔発明の効果〕

上述の如く、本発明によれば鮮鋭性、粒状性等の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

特 許 出 願 人 コニカ株式会社
代 理 人 弁 理 士 西 月 亨